

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-236691

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月21日

C 30 B 29/04
25/008518-4G
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンドの気相合成法

⑯ 特 願 昭60-74852

⑰ 出 願 昭60(1985)4月9日

⑱ 発 明 者 藤 井 和 隆 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑲ 発 明 者 正 畑 伸 明 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

発明の名称 ダイヤモンドの気相合成法

特許請求の範囲

- (1) 炭素化合物の気体又は蒸気と所定の波長の真空紫外光と電子線を照射する工程を備えたことを特徴とするダイヤモンドの気相合成法。
- (2) 炭素化合物の気体又は蒸気には水素ガスが混入されている特許請求の範囲第1項記載のダイヤモンドの気相合成法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気相からダイヤモンドを基板上に析出させる方法に関する。

(従来技術とその問題点)

炭素化合物気体の熱分解によってダイヤモンドを合成する方法として、従来数種の方法が知られている。

(1)

例えば、1982年発行のジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス誌(Japanese Journal of Applied Physics)第21巻第1、183ページ記載の論文には、約2000℃に加熱したタングステン・ヒーターに水素をキャリア・ガスとして、メタンガスを接触加熱し、熱分解させ、シリコン、モリブデン、ないしは石英ガラス基板上にダイヤモンドを析出させる方法が述べられている。この方法は、タングステン・ヒーターが約2000℃という高温に加熱されているために、タングステン自体の蒸気圧も高くなり、短時間で消耗したり、蒸発したタングステンが、ダイヤモンド表面に付着したりする問題もある。また、一度加熱したタングステン・ヒーターはタングステンとカーボンの反応やガス分子の吸蔵等により、極めてもろくなり、簡単に切断されやすくなるため頻繁にタングステン・ヒーターを交換せねばならず、長時間装置を運動するのが困難である。またタングステン・ヒーター線の経時変化は、反応ガスの熱分解条件の変動を招き、広い面積に均一に

(2)

膜状ダイヤモンドを析出させるのは困難である。更に、ダイヤモンド析出温度は高く、室温付近での合成は不可能である欠点を有している。

更に、他の方法として、1980年発行のジャーナル・オブ・ノン・クリスタリン・ソリッド誌

(Journal of Non - Crystalline Solids)

第35 & 36巻第435ページ記載の論文には、ガラスないしは、モリブデンをガラス上に蒸着したものを基板に用い、圧力0.9トール、ガス流量毎分0.5～1.0 cc、基板温度25～375℃、放電電流0.8～2mA、放電電圧300～400Vの条件下で、アセチレンを直流グロー放電により分解し、アモルファス・カーボン膜を得たことを述べている。

前記のアモルファス・カーボン膜の電気抵抗率は最大 $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、絶縁性のカーボン膜が得られている点では優れているが、膜厚が $1 \mu\text{m}$ を越えたり、熱処理したりすると、カーボン膜が基板からはがれる欠点がある。また、基板温度が高い場合には、カーボン膜は黒色になり、グラファ

(3)

せしめて、低温でダイヤモンドだけを選択的に析出させ、基板上に薄膜として、付着させるダイヤモンドの合成法を提供することにある。

(発明の構成)

本発明によれば、炭素化合物の気体又は蒸気に所定の波長の真空紫外光と電子線を照射する工程を備えたことを特徴とするダイヤモンドの気相合成法が得られる。

(構成の詳細な説明)

本発明は上述の構成をとることにより、従来技術の問題点を解決した。

気相からのダイヤモンド析出プロセスは、熱力学的に準安定な相を安定化せしめる人工的操作を要求されるが、反応ガスの熱分解からだけ遊離炭素原子を得ようとする、基板上に非ダイヤモンド炭素が析出するのは自明である。

またプラズマを利用する方法においても、プラズマの内部エネルギー範囲は広く、ダイヤモンドとなるべき活性種だけを作るのは困難で、非ダイヤモンド炭素が析出しやすく、なるのも自明であ

(5)

イト状になる欠点がある。更に、結晶性のダイヤモンド膜を合成できない欠点を有している。

更に、別な方法として、減圧状態の反応気体をマイクロ波放電ないしは高周波放電によってプラズマを発生せしめ、直接プラズマ中になしは、プラズマのアフターグロー中に基板を設置し、基板上にダイヤモンドを析出させる方法や、イオン化した炭素を基板に衝突させることによって膜状ダイヤモンドを合成する方法もあるが、前者の方法は、ダイヤモンド相を得るには基板を高温にしなければならない欠点を有している。更に、プラズマ中に基板を設置する為、基板のプラズマ損傷が避けられない。後者の方法は、常温付近でダイヤモンドを合成できる方法で、優れた方法であるが、装置が高価である欠点を有している。更に、ビーム状にイオンを引き出す為、ビーム強度にむらがあり、広い面積に均一なダイヤモンド相を得られない欠点を有している。

(発明の目的)

本発明の目的は、このような従来の欠点を除去

(4)

ろう。

従って、本発明においては、ダイヤモンド生成に有効なメチルラジカル、メチル陽イオン、原子状水素等を得るために決った波長を有する真空紫外光を用いて、主にメチル陽イオン、原子状水素等を効率的に作り、さらに電子線を照射することによってメチルラジカルを生成せしめ、基板上にダイヤモンドを合成するプロセスを提供する。

本発明の方法によるダイヤモンド合成プロセスにおいては、光による活性種の合成を用いている為、基板温度が上昇しない。また、光により活性種の表面拡散が盛んになり、ダイヤモンドの低温成長が可能となる。

活性種の光合成の例として、メタンガスを反応ガスに用いた場合を述べる。メタンガスは、通常用いられる水銀灯のような紫外光は吸収せず従って活性種を合成できない。吸収が始まるのが、約1460オングストローム以下で、光の波長により種々のラジカルないしはイオンに分解する。またそれぞれのラジカルまたはイオンも種々の励起状

(6)

態を持つ。メチルラジカルを作るには、1460 オングストローム以下の真空紫外光が必要であり、更に光の強度も強い程良い。即ち、アルゴンエキシマーレーザーやシンクロトロン放射光等の高出力な真空紫外源が望ましい。

更に、メチル陽イオンは、 870 \AA 以下の光で効率的に合成できるので、アルゴンエキシマーレーザーの2光子吸収、利用したり、シンクロトロン放射光を用いてもよい。また、これらを組み合わせ、2波長ないしそれ以上の波長の光を同時に照射し、それぞれの活性種を異なる波長で作ることもできる。

原子状水素は、メタンから真空紫外光により、メチルラジカルを作る時に副生する。また、炭化水素ガスの光分解によっても生成するが、更に濃度を上げる為に、水素ガスを反応ガスに混入させ、真空紫外光により、光分解させるとより効率よくダイヤモンドを合成できる。

電子線を真空紫外光と共に照射する効果は、真空紫外光によって効率よく生成しているメチル陽

(7)

動排気系13およびオリフィス12を通過して、反応ガスであるメタンおよび水素を励起および分解しながら基板に照射される。また、基板全域にダイヤモンドを析出させるために、基板移動機構16によって、基板を移動させ、基板全域にオリフィス12を通過した光を照射する。光照射と同時に、電子銃17を用い電子線を基板に照射しダイヤモンドを合成する。

(実施例)

基板は、シリコン、モリブデン、タングステン、ガラスを用い、 200°C から 600°C に加熱した。反応時間は30分とし、ガスはメタン100%からメタン/水素混合比0.01まで変化させ、圧力は0.5トルととした。真空紫外の光線としてアルゴンエキシマレーザー(1260 オングストローム)を用いた。真空紫外光によってのみでもダイヤモンド膜は得られたが、 400°C 以上と比較的基板温度が高い場合に限られた。電子銃に通電し、電子線を照射すると、基板温度が 200°C でもダイヤモンド膜が生成していた。この膜の表面は滑らかで

(9)

イオンを電子によって中性化せしめ、メチルラジカルを合成し、電子線の強度により、メチルラジカルとメチル陽イオンの存在比を変えることにより、最適な条件でダイヤモンドを合成することになる。電子線を放射する装置は、電子銃でもよいが、タングステン線をリング状あるいは線状で基板上方の光の照射しない所に設置し、加熱してもよい。

以下、第1面を用いて、本発明に使用した装置の例および製造工程を説明する。真空槽5の中を高真空排気装置10を用いて 10^{-6} トル以下に予備排気後、バブル14を閉じて、ロータリーポンプ9に切り換え、メタンポンベ1からメタンガス、水素ポンベ2から水素ガスをそれぞれの質量流量計3、4を用いて真空槽5に導入する。

圧力調整バブル15により所定の圧力へ調整する。基板7は基板支持台8上に固定され、ヒーター6により所定の温度へ調整する。真空紫外光源11より照射された光は、高真空排気装置10およびオリフィス12により(10^{-5} トル以下)に保たれた差

(8)

があり、生成速度は最大毎時2ミクロンであった。メタン/水素混合比は0.5以下の方が成長速度が大きくなり好ましいことが判明した。

(発明の効果)

本発明により、ダイヤモンド単一相の薄膜を基板上に析出させることができる。さらに成長速度も速く、かつ低温で合成できる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法に直接使用する装置の概略図。

1……メタンポンベ、 2……水素ポンベ、
3, 4……質量流量計、 5……真空槽、 6……ヒーター、 7……基板、 8……基板支持台、
9……ロータリーポンプ、 10……高真空排気装置、 11……真空紫外光源、 12……オリフィス、
13……差動排気系、 14……バルブ、 15……圧力調整バルブ、 16……基板移動機構、 17……電子銃。

代理人 井内 内 原 晋



00

第 1 図

